

# PREPARACIÓN DE RESINAS EPOXÍDICAS CON POLIDIMETIL-SILOXANO: CINÉTICA DE REACCIÓN MEDIANTE DSC Y CARACTERIZACIÓN POR FT-IR Y DMA.

*Ma. de la Luz Delgadillo Torres<sup>1</sup>, J. A. Arcos-Casarrubias<sup>1\*</sup>, H. Vázquez-Torres<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico s/n esq. Av. Hank González, Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec, Edo. de México C.P. 55210. correo:jaacasarrubias@hotmail.com.*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana –Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09340, México. Correo: hvto@xanum.uam.mx*

## Resumen

Las resinas epoxídicas son materiales importantes por sus bajas constantes dieléctricas, alta resistencia a solventes y notable inercia química, entre otras propiedades. No obstante, el alto grado de entrecruzamiento de estos materiales, resultante de la alta conversión de los reactivos precursores, diepóxidos y agentes de curado tetrafuncionales –comúnmente diaminas– le confiere una notable fragilidad. Esta propiedad, inconveniente en muchas de sus aplicaciones, puede ser superada mediante la adición de polímeros que los convierten en materiales menos quebradizos y más tenaces. Tales polímeros pueden ser termoplásticos –p. ej., polisulfonas– o elastómeros –p. ej., polisiloxanos–. Los sistemas de resinas epoxídicas con dichos aditivos pueden ser del tipo semi-interpenetrado o pueden mostrar separación de fases; en el segundo caso es muy conveniente que el tamaño de la fase de aditivo sea micrométrico o, mejor aún, nanométrico, para que tenga un buen desempeño como reductor de la fragilidad.

En este trabajo se estudió la cinética mediante DSC dinámica, aplicando el modelo de Kissinger y el de Flynn-Wall-Ozawa al sistema de reacción del éter diglicídico de bisfenol-A, DGEBA, y la 4,4'-diaminodifenilmetano, DDM, polidimetilsiloxano, PDMS, terminado en amina. El material se caracterizó por espectroscopia FT-IR/ATR, y análisis dinámico-mecánico, DMA.

## Introducción

Las resinas epoxídicas se obtienen cuando reaccionan los grupos éteres cíclicos de tres miembros –conocidos comúnmente como grupo epoxi, 1,2-epóxido u oxirano– de compuestos aromáticos o alifáticos, con otros compuestos que contienen hidrógenos lábiles –generalmente diaminas, ácidos carboxílicos o anhídridos de estos–, de funcionalidad mayor que dos.<sup>(1-3)</sup> Dichas resinas forman redes entrecruzadas tridimensionales, y son materiales rígidos, duros y quebradizos; cuyas propiedades químicas, térmicas y mecánicas le confieren una amplia gama de aplicaciones: como adhesivo, en recubrimientos, como aislante eléctrico, y como matriz en la preparación de materiales compuestos reforzados con fibras o partículas.<sup>(4-6)</sup> No obstante, en muchas de sus aplicaciones, su fragilidad es una desventaja, la cual puede ser disminuida con aditivos poliméricos, tales como elastómeros o termoplásticos lineales que no reaccionan con los precursores de las resinas epoxídicas. Estos sistemas modificados se conocen como sistemas semi-interpenetrados, sistemas SIPN, cuando los aditivos no se separan en fases.<sup>(7)</sup> En caso contrario, es decir, si el polímero lineal se separa de la matriz epoxídica, se pueden usar polímeros funcionalizados en un extremo, reactivos, para anclarlos químicamente a la resina, evitando, de este modo, que los dominios de la fase dispersa sean inconvenientemente grandes.

La cinética de curado de la resina epoxídica se ha estudiado con diferentes técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA), espectroscopia de infrarrojo (IR), entre otras.<sup>(4-7)</sup> En este trabajo se estudió la cinética de

curado, por DSC, de una resina epoxídica formada por diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), curada con 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) y un polímero elastomérico lineal, polidimetilsiloxano (PDMS) terminado en amina. Los materiales se caracterizaron por espectroscopia IR y análisis dinámico-mecánico, DMA.

Los modelos cinéticos que se aplicaron son:

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_a} n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E_a}{RT_m} \quad \text{Modelo de Kissinger}$$

$$\log q = \log \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT_m} \quad \text{Modelo de Flynn-Wall-Ozawa}$$

Donde  $q$  es la rampa de calentamiento en °C/min,  $T_m$  es la temperatura máxima de la exoterma de reacción,  $E_a$  es la energía de activación,  $A$  es una constante,  $g(a)$  es una función de la conversión, y  $R$  es la constante universal de los gases. Estas ecuaciones son lineales, por lo que la  $E_a$  se obtiene de la pendiente de la recta resultante al hacer el gráfico de miembro izquierdo de la ecuación contra el inverso de  $T_m$ .

## Parte Experimental

### Materiales

Los materiales que se utilizaron y sus características principales se muestran en la siguiente tabla; todos fueron adquiridos de Aldrich Chem. Co. (USA).

**Tabla 1.** Principales características de los materiales utilizados

Reactivo	DGEBA(377)	DDM	PDMS
Formula	$C_{54}H_{68}O_{12}$	$CH_2(C_6H_4NH_2)_2$	$C_7H_{21}NO_2Si_2$
PM (g/mol)	377	198.27	207.4 <sup>a</sup>
Mn	-	-	27000
d	1.60	-	0.980
mp (°C)	-	89.91	-

Notas: PM=peso molecular, Mn=peso molecular numeral promedio, d=densidad, mp=punto de fusión. <sup>a</sup>El PM corresponde a la unidad repetida.

### Preparación de las muestras

Se pesó la cantidad necesaria de DGEBA y de DDM para preparar 3 g de la mezcla en proporción estequiométrica de 1:1, con base en sus equivalentes químicos. Se calentó el DGEBA en una charola de teflón y incorporó rápidamente la DDM mediante agitación hasta obtener una mezcla homogénea, e inmediatamente después se refrigeró la muestra para evitar cualquier reacción química antes de su uso. Para preparar el sistema SIPN, se agregó PDMS, en proporciones de 5, 10, 15, y 20 phr, a la muestra caliente hasta disolverlo, e inmediatamente se su puso en refrigeración.

### Calorimetría diferencial de barrido

Los experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido se efectuaron en un equipo DSC modelo 2920 de *TA Instruments*, utilizando charolas de aluminio herméticamente cerradas con 10 mg de la mezcla reactiva, en un flujo de nitrógeno de 50 cc/min, con diferente rampa de calentamiento: 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min, en un intervalo de

temperatura de 24-300 °C. Después de registrar la exoterma de reacción, se obtuvieron los termogramas de las muestras en un intervalo de temperatura de -60 a 150 °C, a 10 °C/min, para determinar si quedaron reactivos sin reaccionar y para medir la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de la resina resultante.

#### *Mediciones dinámico-mecánicas*

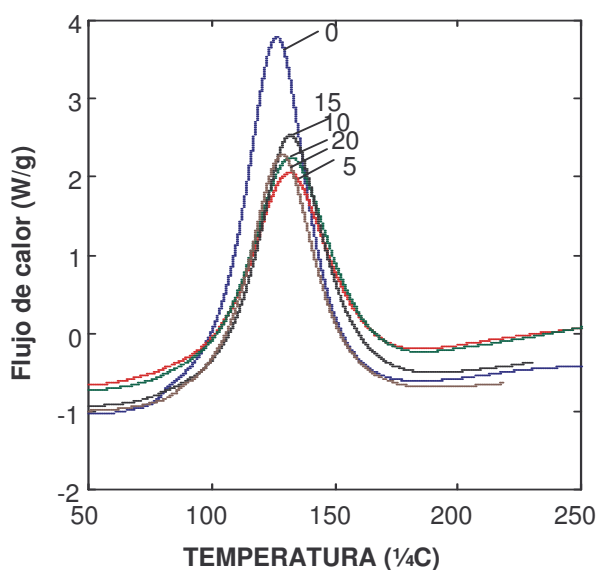
Las mediciones dinámico mecánicas de los materiales se realizaron con un equipo DMA 2980 *TA Instruments*, en muestras de geometría rectangular de dimensiones 50.0x10.0x2.5 mm, con la mordaza “*dual cantilever*”. La rapidez de calentamiento fue de 3 °C /min, con una amplitud de la deformación senoidal aplicada a la muestra de 15  $\mu\text{m}$  y una frecuencia de 1.0 Hz.

#### *Mediciones IR*

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro *FT-IR GX System Perkin Elmer*. Para los análisis, se depositaron películas delgadas de las muestras sobre discos de KBr, previamente secados a 150 °C durante 6 h en vacío, y éstas se colocaron en una estufa a 100 °C, para las muestras con DGEBA-DDM, con y sin PDMS, durante diferentes tiempos (0, 15, 30, 45, y 60 min) y posteriormente fueron analizadas en modo de transmisión. Se promediaron 60 corridas entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  para cada espectro.

### **Resultados y Discusión**

En la Figura 1 se puede ver que el contenido de PDMS, a una misma rapidez de calentamiento, tiene poca influencia en el aumento de la temperatura máxima del pico exotérmico, lo cual resulta en una pequeña variación, prácticamente insignificante y, a veces, hacia menores valores, de la energía de activación del sistema de reacción con el contenido de PDMS (Tabla 1). Esto mismo se observa cuando el curado se lleva a cabo a mayor rapidez de calentamiento, como en la Figura 2.



**Figura 1.** Termogramas t'picos de DSC obtenidos en el proceso de curado de DGEBA-DDM, en este caso a 2.5 °C/min, con la cantidad de PDMS, en phr, según se indica para cada curva.

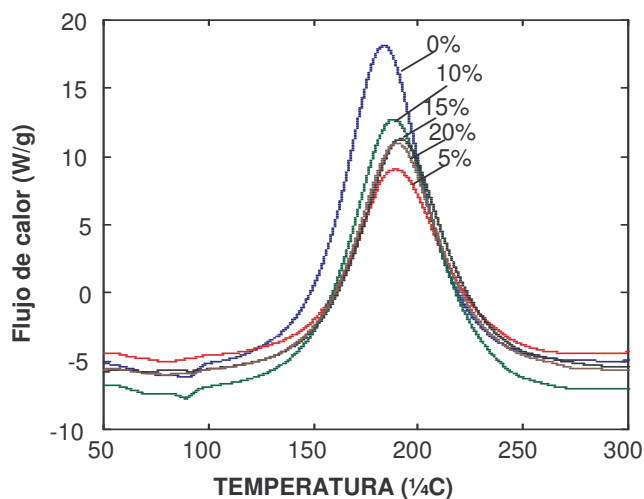


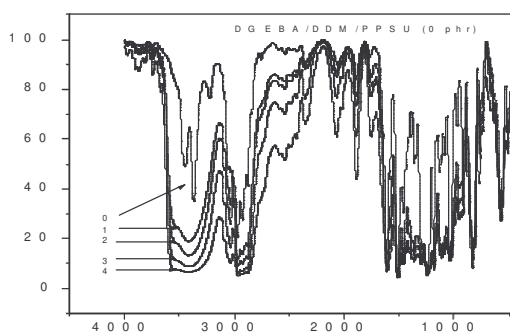
Figura 2. Termogramas tpicos de DSC obtenidos en el proceso de curado de DGEBA-DDM, en este caso a 20 °C/min, con la cantidad de PDMS, en phr, segun se indica para cada curva.

El resultado anterior se explica si consideramos que el PDMS contribuye al contenido de grupos amino y, debido a ello, no se aprecia su efecto diluyente; además, con su baja viscosidad (2000 cps) tampoco contribuye significativamente a la viscosidad del sistema y, en consecuencia, no causa un apreciable aumento en la energía de activación; lo cual sí ocurre cuando el polímero agregado es un termoplástico de alta viscosidad y  $T_g$  alta, como la polifenilsulfona.<sup>(7)</sup>

En contraste, sí ocurre un cambio significativo en el valor de temperatura máxima de las exotermas: en la Figura 1, los valores de  $T_m$  están entre 130 y 140 °C, mientras que en la Figura 2,  $T_m$  está entre 170 y 180 °C. Este efecto es inherente a la técnica de DSC dinámica, y su aplicación permite calcular la energía de activación de una reacción, como es el caso del proceso de curado de las resinas epoxídicas (Tabla 1).

**Tabla 1.** Energía de activación determinada con los datos de DSC para los modelos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa.

Contenido de PDMS, en phr.	$E_a$ (Kissinger) (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (Flynn-Wall-Ozawa) (kJ mol <sup>-1</sup> )
0	49.42	53.70
5	44.33	48.94
10	47.74	52.20
15	47.34	51.84
20	45.87	48.94



**Figura 3.** Espectros de FT-IR de la resina DGEBA-DDM sin PDMS curado a 100 °C, durante: 0(0 min), 1(15 min), 2(30 min), 3(45 min), y 4(60 min).

En la Figura 3 se aprecia el crecimiento en la intensidad de las bandas de la región de  $3450\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ . Inicialmente se exhiben las dos bandas del grupo amina primaria, pero las bandas de los grupos hidroxilo predominan rápidamente con el avance del proceso de curado. También se nota que esta última banda es muy ancha y sesgada hacia  $3300\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que están presentes algunos grupos de amina secundaria y que la resina no ha alcanzado su conversión total. Cuando el sistema contenía PDMS se observaron espectros sólo ligeramente distintos en la región de los hidroxilos y aminas, y en  $1150\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los enlaces Si-O, y no se notó retraso alguno en el crecimiento de la banda a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , lo que coincide con la poca variación de la energía de activación por la presencia del PDMS (Tabla 1).

Respecto a la determinación de la  $T_g$  de las resinas curadas, es importante mencionar que se observó una  $T_g$  cerca de los  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , posiblemente correspondiente al PDMS, además de una ligera inflexión en la región cercana a los  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ésta última probablemente corresponde a la  $T_g$  de la resina formada, pues en los experimentos realizados con DMA también se apreciaron dichas inflexiones; en particular en las muestras que contenían mayor cantidad de PDMS. Estos hechos son resultado de dos factores: i) la presencia de las cadenas de PDMS, probablemente separadas de la matriz epoxídica, formando microdominios, y ii) una posible incompleta conversión de la reacción de curado, debido a que la adición del PDMS aminado modifica la estequiometría del sistema con un exceso de grupos amino. Se efectuarán estudios más detallados para comprobar si esto es lo que está ocurriendo en estos sistemas.

## Referencias

1. Tess, R.W.; Poehlein, G.W.; Epoxy Resins. Applied Polymer Science, 2<sup>da</sup> edición. American Chemical Society; Washington, 1985.
2. Driver, W.E., *Química y tecnología de los plásticos*, 3<sup>ra</sup> edición. CECSA, México, D.F., 1991. Pp 69-89.
3. Shackelford, J.F.; *Ciencia de los materiales para ingenieros*, 3<sup>ra</sup> edición. Prentice Hall, (1992), 451-452
4. Lin, C.H.; Jiang, Z.R.; Wang, C.S.; Low Dielectric Thermoset. II. Synthesis and Properties of Novel 2,6-Dimethyl Phenol-Dipentene Epoxy. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4084-4097 (2002).
5. Montserrat, S.; Martín, J. G.; The Isothermal Curing of a Diepoxide-cycloaliphatic Diamine Resin by Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **85**, 1263-1276 (2002).
6. Villanueva, M.; Núñez, L.; Núñez, M.R.; Rial, B.; Fraga, L.; Montserrat, S.; Kinetic study of an epoxy system BADGE ( $n=0$ )/1, 2-DCH modified with an epoxy reactive diluent. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **70**, 45-56 (2002).
7. Cedeño, A.J.; Vázquez-Torres, H.; Kinetic study of the effect of poly(phenylsulfone) on the curing of an epoxy/amine resin by conventional and by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *Polymer International* **54**, 1141-1152 (2005).

## Agradecimientos

El presente trabajo es parte del Proyecto núm. 2115-33428, "Sistemas epoxídicos semi-interpenetrados con polímeros termoplásticos y elastoméricos," financiado por el CONACYT.

